

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/062166 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 23/00, B08B 7/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00201

(22) Date de dépôt international :
22 janvier 2003 (22.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/01387 25 janvier 2002 (25.01.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18,
avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GARREC,
Ronan [FR/FR]; 21, place de la Croix Blanche, F-60200
Compiègne (FR). CRUX, Noël [FR/FR]; 432, rue Léo De-
libes, F-60750 CHOISY AU BAC (FR).

(74) Mandataire : MULLER, René; Saint-Gobain Recherche,
39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TREATMENT OF ORGANIC POLLUTION ON AN INORGANIC SUBSTRATE

(54) Titre : TRAITEMENT DE POLLUTION ORGANIQUE SUR UN SUBSTRAT INORGANIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method of treating organic pollution on a substrate made from glass, oxide or any other essentially mineral or metallic material having a functional character owing to the fact that it comprises: one or more stacked layers and/or a specific surface morphology. The inventive method is characterised in that it consists of electrical treatment, ozone UV treatment or flame treatment, optionally followed by washing. The invention also relates to: devices that are used to perform the above-mentioned method; the application of said method in relation to hydrophilic and/or oleophilic glazing; and glazing which is treated by said method and which is intended for a transport vehicle, a building, street furniture, an internal or external decorative element or an electric household appliance.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de traitement de pollution organique sur un substrat en verre, d'oxyde ou de tout autre matériau essentiellement minéral ou métallique, présentant une fonctionnalité par le fait qu'il est constitué d'une ou plusieurs couches empilées, et/ou qu'il présente une morphologie de surface particulière. Ce procédé se distingue par le fait qu'il consiste en un traitement électrique, un traitement UV ozone ou un traitement par flamme, éventuellement suivi d'un lavage. Sont également concernés des dispositifs de mise en oeuvre de ce procédé, l'application de ce procédé à un vitrage hydrophile et/ou oléophile, ainsi qu'un vitrage traité par ce procédé et destiné à un véhicule de transport, au bâtiment, au mobilier urbain, à un élément décoratif d'intérieur ou d'extérieur, ou à l'électroménager.

WO 03/062166 A2

TRAITEMENT DE POLLUTION ORGANIQUE SUR UN SUBSTRAT INORGANIQUE

5

La présente invention concerne le traitement de pollution organique sur un substrat inorganique, notamment du type présentant une fonctionnalité par le fait qu'il est constitué d'une ou plusieurs couches empilées, chacune pouvant être
10 d'épaisseur aussi faible que 10 nm par exemple, et/ou qu'il présente une morphologie de surface particulière.

Le substrat inorganique consiste en un métal, un alliage métallique, une céramique, un verre, oxyde ou matériau essentiellement minéral, notamment,
15 dans ces deux derniers cas, sous forme de revêtements en couches minces. L'invention revêt un intérêt particulier quand le substrat est transparent et requiert une qualité optique élevée, qu'il s'agisse d'un substrat en verre, ou en verre muni d'une ou plusieurs couches de revêtement fonctionnelles.

Peut être employé un verre sodocalcique, notamment un verre flotté tel
20 qu'utilisé pour véhicules de transport, pour le bâtiment ou autre application de verre plat, ou un verre de type bouteille ou flacon, un borosilicate du type pyrex, un verre au phosphate utilisable comme prothèse ou verre optique, un verre au plomb (cristal), un aluminosilicate tel qu'une vitrocéramique, ou un matériau solide amorphe exempt de silice.

25 En tant que couches fonctionnelles revêtant le verre de manière connue, citons des couches bas-émissive, anti-solaire, anti-reflets, de décoration (par exemple matée à l'acide, sérigraphiée, laquée, émaillée, texturée par laminage entre des rouleaux ou par d'autres procédés équivalents), ou des couches texturées hydrophobes et/ou oléophobes ou hydrophiles et/ou oléophiles,
30 certaines pouvant ne pas être en face 1 des vitrages, c'est-à-dire par convention celle destinée à être en contact avec l'atmosphère extérieure (et non avec l'atmosphère d'une enceinte de bâtiment ou de véhicule par exemple). Certaines de ces couches sont décrites dans les demandes WO 02/02472, WO 97/10186, WO 97/10185, WO 01/32578 incorporées ici à titre de référence.

Les sources de pollution organique sont diverses ; peuvent être cités les hydrocarbures provenant des gaz d'échappement de véhicules de transport, ou divers produits de combustion en suspension dans l'atmosphère, ou des sources plus ponctuelles. Ainsi s'est-il avéré que le silicone utilisé à la périphérie des vitrages multiples ou utilisé comme joint de montage des vitrages dans les feuillures des portes ou fenêtres avait une tendance très forte à migrer, de sorte qu'une zone du vitrage distante jusqu'à 15 à 20 cm du bord puisse être polluée. Le polysulfure, le néoprène, pouvant également entrer dans la constitution de vitrages, notamment multiples, ou leur montage dans les cadres de fenêtres et portes, sont également des sources de pollution potentielles.

Or, la formation d'une pollution organique sur un substrat du type mentionné ci-dessus peut amoindrir la performance recherchée pour le substrat. Dans le cas de substrat à fonctionnalité très sensible, la pollution organique est susceptible de faire écran ; elle forme des traces plus ou moins tenaces, et diminue la qualité de visibilité à travers un substrat transparent.

D'autre part, lorsque le substrat consiste en couches aussi minces que précité, ou comporte une texturation à motifs de dimensions de l'ordre de 10 à 200 nm, le problème se pose de trouver le moyen de supprimer les effets négatifs de la pollution organique sans détruire le substrat, mais au contraire en préservant sa morphologie de surface le cas échéant et en restaurant sa fonction initiale dans sa qualité et sa durabilité, à l'égal de ce qu'elle était avant formation de la pollution.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement de pollution organique sur un substrat de verre, d'oxyde ou de tout autre matériau essentiellement minéral ou métallique, présentant une fonctionnalité par le fait qu'il est constitué d'une ou plusieurs couches empilées, et/ou qu'il présente une morphologie de surface particulière, caractérisé en ce qu'il consiste en un traitement électrique, un traitement UV ozone ou un traitement par flamme, éventuellement suivi d'un lavage. Ce procédé s'est révélé apte à supprimer tout effet d'une pollution organique, de manière à régénérer divers substrats dans leurs états antérieurs à la formation de la pollution, sans qu'aucune fragilisation apparente du substrat n'en résulte, et sans destruction des morphologies de surface même aux motifs les plus fins (texturation).

Selon une réalisation particulièrement pratique de l'invention, ledit

traitement électrique est choisi parmi les traitements du type de la décharge couronne, un traitement plasma sous vide ou à pression atmosphérique, ou l'action d'un champ électrique.

Dans une application, ledit substrat est hydrophile et/ou oléophile. En effet
5 une pollution organique confère en général un caractère hydrophobe prononcé au substrat sur lequel elle est déposée, tout en y adhérant fortement, de sorte qu'il est difficile de l'en détacher. Cette difficulté particulière a pu être surmontée grâce à l'invention, en vue de restaurer l'hydrophilie et/ou oléophilie initiale. Dans ce mode du présent procédé, deux variantes principales sont à distinguer.

10 Conformément à une première variante, ledit substrat comprend une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitride de silicium. Cette couche, déposée par sol-gel ou par pyrolyse, notamment en phase gazeuse CVD, est décrite dans la demande
15 WO 01/32578, et se distingue par un angle de contact à l'eau faible, favorisant la formation d'un film liquide fin ne gênant pas la vision à travers un vitrage notamment, empêchant la formation de gouttelettes de buée, ainsi que par une géométrie de surface présentant des globes et procurant un effet de capillarité. Ce substrat est remarquable dans sa propriété hydronettoyante, c'est-à-dire son
20 aptitude à englober et entraîner une éventuelle salissure dans le film liquide fin et uniforme. Par contre une pollution organique relativement tenace et/ou en quantité relativement importante, devra être éliminée, de préférence, sans destruction de la morphologie de surface à globes, ce que permet le procédé de l'invention.

Une seconde variante du mode préféré consiste en ce que ledit substrat
25 comprend une couche comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, sous forme rutile ou sous forme d'un mélange d'anatase et de rutile. Cette couche, obtenue à partir d'au moins un précurseur de titane, le cas échéant en solution, par pyrolyse en phase liquide, par une technique sol-gel ou encore par pyrolyse en phase vapeur, est connue notamment
30 des demandes WO 97/10185, WO 97/10186 et WO 99/44954. Elle est hydrophile après exposition à la lumière, et apte à dégrader les salissures d'origine organique par un processus d'oxydation radicalaire. Il convient néanmoins, dans cette variante également, d'éliminer des pollutions organiques tenaces ou en quantités importantes et susceptibles de faire écran entre la lumière et la couche de TiO_2 ,

inactivant cette dernière.

L'invention a d'autre part pour objet un dispositif de mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sur un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté. Ce dispositif est :

- 5 - soit installé à proximité de la chaîne de fabrication du vitrage ou intégré à celle-ci ;
- soit apte à être activé sur le lieu d'installation du vitrage, sous réserve que celui-ci dispose d'une source d'énergie, à moins que le dispositif ne soit autonome sur le plan énergétique.

10 Un traitement du type de la décharge couronne, notamment, ouvre chacune de ces deux possibilités, mettant notamment à disposition des appareils relativement légers et de petites dimensions, portables et fonctionnant par simple branchement sur le secteur.

Avantageusement, un dispositif de mise en œuvre du procédé ci-dessus
15 comporte un outil terminal apte à être déplacé sur la surface ou à proximité de la surface du substrat, notamment vitrage.

Un autre objet de l'invention consiste en l'application du procédé précédemment exposé à un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, et dans lequel ledit substrat comprend une couche à
20 base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stoechiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrure de silicium, et/ou une couche comportant TiO_2 .

Un autre objet de l'invention est : un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, qui a été soumis au procédé de traitement ci-
25 dessus, et qui est destiné à un véhicule de transport aérien, aquatique ou terrestre, en particulier à une automobile, au bâtiment (fenêtre, porte, élément de mobilier sanitaire ou autre tel que cabine de douche, table, tablette...), au mobilier urbain (abribus...), à un élément décoratif d'intérieur tel qu'un aquarium ou d'extérieur, ou à l'électroménager (porte de four, tablette de réfrigérateur...).

30 L'invention est maintenant illustrée par les exemples de réalisation suivants.

EXEMPLE 1

Des feuilles de verre flotté silicosodocalcique sont assemblées deux à deux, de manière connue, en doubles vitrages, par collage d'un profilé creux métallique entre les feuilles et utilisation d'un mastic de scellement au silicone

dans la gorge périphérique.

Certains vitrages ainsi formés sont traités par décharge couronne au moyen d'un appareillage intégré à la chaîne d'assemblage. Cet appareillage comporte des têtes de traitement formées chacune d'un couple anode-cathode relié au secteur et positionné à une distance de 0,5 à 2 cm de la surface à traiter, dans un plan parallèle à celle-ci. Un champ électrique est créé entre chaque anode et la cathode correspondante, et l'air situé entre les deux est projeté sur le vitrage. Chaque tête de traitement est active pour une largeur de vitrage d'environ 6 cm ; plusieurs têtes de traitements peuvent ainsi être positionnées côte à côte en fonction de la largeur à traiter du vitrage, l'ensemble des têtes de traitement étant déplacé simultanément le long du vitrage.

Les surfaces traitées dans cet exemple sont constituées de couches de SiO_2 d'une part, et d'oxycarbure de silicium d'autre part, de 50 nm d'épaisseur, formées selon l'enseignement de la demande WO 01/32578 précitée.

Les vitrages non traités présentent des traces par endroit dans leur zone périphérique, affectant la visibilité jusqu'à environ 20 cm du bord. Au contraire, les vitrages traités présentent une qualité, uniformité et durabilité d'hydrophilie excellente et identique à celle d'une feuille de verre monolithique témoin, revêtue de la même couche.

EXEMPLE 2

L'exemple 1 est reproduit avec des vitrages ne se différenciant que par le fait que la couche de SiO_2 est revêtue d'une couche de 20 nm d'épaisseur comportant du TiO_2 photocatalytique formée selon l'enseignement des demandes WO 97/10185, WO 97/10186, WO 99/44954.

Les constatations sont identiques à celles de l'exemple 1.

EXEMPLE 3

Les vitrages de l'exemple 1 sont installés dans des baies de bâtiments en utilisant du silicone comme joint de montage, puis traités selon le même principe, mais au moyen d'un appareil portable.

Les constatations sont identiques à celles de l'exemple 1.

EXEMPLE 4

Des doubles vitrages identiques à ceux de l'exemple 1 sont traités par flamme propane-oxygène. Le brûleur est positionné à une distance de 4 à 5 cm de la surface à traiter, et réglé de sorte que les flammes lèchent simplement le verre

pour que celui-ci soit assez chaud en surface, mais pas chaud en profondeur. Un simple lavage à l'eau distillée restaure une hydrophilie aussi durable, et de qualité identique à celle présentée par la feuille monolithique témoin.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement de pollution organique sur un substrat de verre, d'oxyde ou de tout autre matériau essentiellement minéral ou métallique, présentant une fonctionnalité par le fait qu'il est constitué d'une ou plusieurs couches empilées,
5 et/ou qu'il présente une morphologie de surface particulière, **caractérisé en ce qu'il** consiste en un traitement électrique, un traitement UV ozone ou un traitement par flamme, éventuellement suivi d'un lavage.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit traitement électrique est choisi parmi les traitements du type de la décharge couronne, un
10 traitement plasma ou l'action d'un champ électrique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit substrat est hydrophile et/ou oléophile.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit substrat comprend une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium
15 choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrure de silicium.
5. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit substrat comprend une couche comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, sous forme rutile ou sous forme d'un mélange
20 d'anatase et de rutile.
6. Dispositif de mise en œuvre du procédé de la revendication 1 sur un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, installé à proximité de, ou intégré à la chaîne de fabrication du vitrage.
7. Dispositif de mise en œuvre du procédé de la revendication 1 sur un vitrage
25 simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, apte à être activé sur le lieu d'installation du vitrage.
8. Dispositif de mise en œuvre du procédé de la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comporte un outil terminal apte à être déplacé sur la surface ou à proximité de la surface du substrat, notamment vitrage.
- 30 9. Application du procédé selon la revendication 1 à un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, et dans lequel ledit substrat comprend une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrure de silicium, et/ou une couche

comportant TiO_2 .

10. Vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, qui a été soumis au procédé de traitement de la revendication 1, destiné à un véhicule de transport aérien, aquatique ou terrestre, au bâtiment, au mobilier urbain, à un
- 5 élément décoratif d'intérieur ou d'extérieur, ou à l'électroménager.